### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-149505

(43) Date of publication of application: 05.06.2001

(51)Int.CI.

A63B 37/00 A63B 37/04

(21)Application number: 11-336996

(71)Applicant : BRIDGESTONE SPORTS CO LTD

(22)Date of filing:

29.11.1999

(72)Inventor: SHINDO JUN

### (54) GOLF BALL

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a golf ball having repulsiveness, an improved initial velocity and an increased distance.

SOLUTION: This golf ball consists of a thermal molding of a rubber composition mainly composed of a base material rubber containing 10 to 100 mass % polybutadiene which is a polybutadiene containing  $\geq 90\%$  cis-1,4 bond and satisfies the relation  $\eta > \text{xMw-}150$  when the viscosity of 5 mass % toluene solution at 25° C is defined as  $\eta$  (mPa.s) and the weight average molecular weight as Mw (  $\times$  104).

### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

# THIS PAGE BLANK (USPTO)

## (19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-149505 (P2001 - 149505A)

': (43)公開日 平成13年6月5日(2001.6.5)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup> 識別記号 FΙ A 6 3 B 37/00 ٠٠. 37/04 At the last 3. 17 JACO 1.

テーマコード(参考) A 6 3 B 37/00 37/04 1.4

審査請求 未請求 請求項の数1 〇L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11-336996

(22)出願日 平成11年11月29日(1999.11.29) 5.66 人名意西西西班牙格 人名英格勒 原数 

the second of seather to their control A. J. C. St. and A. J. P. S. Ash. 1985. Act & N John Jakob Carlot The state of the state of the

(71)出願人 592014104

1 リー・プリヂストンスポーツ株式会社 東京都品川区南大井6丁目22番7号

(72)発明者 進藤 潤

埼玉県秩父市大野原20番地 ブリヂストン スポーツ株式会社内

(74)代理人 100079304

 $\mathbf{v}_{i}(\mathbf{v}_{i}) = \mathbf{v}_{i}(\mathbf{v}_{i}) + \mathbf{v}_{i$ A STATE OF STATE OF THE STATE O State of the second section of the second second APP AND THE RESERVED TO

(54) 【発明の名称】 ゴルフボール

(57)【要約】

【解決手段】 シスー1, 4結合を90%以上含有する ポリブタジエンであって、その25℃における5質量% トルエン溶液の粘度をη(mPa・s)、重量平均分子 量をMw (×104) としたとき、

 $n > 5 \times Mw - 150$ 

の関係を満足するポリブタジエンを10~100質量% 含有する基材ゴムを主成分とするゴム組成物の加熱成形 物を構成要素とすることを特徴とするゴルフボール。

【効果】 本発明のゴルフボールは、反発性が高く、初 速が向上して飛距離が増大したものである。

at the state of the state 11.1

V . . .

西部 人を集りに行った。 くしゅう のゅうし 17、富兰省

als sold

監修 日本国特許庁

ポリブタジエンであって、その25℃における5質量% トルエン溶液の粘度をη (mPa·s)、重量平均分子 量をMw(×10⁴)としたとき、

 $\eta > 5 \times Mw - 150$ 

の関係を満足するポリブタジエンを10~100質量% 含有する基材ゴムを主成分とするゴム組成物の加熱成形 物を構成要素とすることを特徴とするゴルフボール。

### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、髙反発性を与える ゴム組成物を用いたゴルフボールに関する。

### [0002]

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】ゴルフ ボールは、ソリッドゴルフボールと糸巻きゴルフボール に大別されるが、ソリッドゴルフボールにおいては、ワ ンピースソリッドゴルフボール、ツーピース以上のマル チプルソリッドゴルフボールのソリッドコア、場合によ ってはスリーピース以上のマルチプルソリッドゴルフボ 20 ールの中間層やカバーの材料にゴム組成物が用いられて いる。また、糸巻きゴルフボールにおいては、ソリッド センター、糸ゴムなどの材料にゴム組成物が用いられて いる。

【0003】このようなゴルフボールに使用されるゴム 組成物は、一般に高反発性を有することが望まれるが、 従来、高反発性ゴム組成物の開発に際しては、ゴム組成 物の主成分を構成する基材ゴムとしては、高ムーニー粘 度、高平均分子量を与えるものが高反発性の重要な指標 とされている。

【0004】例えば、従来提案されているゴルフボール 用ゴム組成物としては、ポリブタジエンとして、ニッケ ル系触媒及び/又はコバルト系触媒を用いて合成され、 且つムーニー粘度 (M L 1+4 (100℃) ) が 70~1 00であるポリブタジエンに対し、ランタン系列希土類 元素化合物からなる触媒を用いて合成され、且つムーニ -粘度 (M L<sub>1+4</sub> (100℃)) が30~90であるポ リブタジエン50質量部未満又はニッケル系触媒及び/ 又はコバルト系触媒を用いて合成され、且つムーニー粘 度〔 $ML_{1+4}$  (100℃)〕が20~50であるポリブ 40 における5%トルエン溶液の粘度を $\eta$  ( $mPa\cdot s$ )、 タジエン20~80質量部をブレンドし、ポリブタジエ ンの総量を100質量部としたもの(特公平6-801 23号公報)、シス-1, 4結合を少なくとも80%以 上有し、数平均分子量が40×10<sup>4</sup>を超える超高分子 量ポリプタジエンゴム5~50質量%及びシス-1,4 結合を少なくとも80%以上有し、数平均分子量40× 104未満のポリプタジエンゴム約95~50質量%と の溶液混合物から得られた固形ポリブタジエン(特開平 3-151985号公報)、①ランタン系希土類元素化

℃)〕が50~70のポリブタジエン又は上記ポリブタ ジエンの触媒が異なるものの混合物60~95質量%、 ②シス-1, 4結合を少なくとも90%以上含有し、ム ーニー粘度〔M L 1+4 (1 0 0 ℃)〕が 7 0 ~ 9 0 のポ リイソプレン5~40質量%との混合物をゴム成分とし たもの(特開平6-190083号公報)、基材ゴムが ムーニー粘度〔M L 1+4 (1 0 0 ℃)〕 4 5 ~ 9 0 、数 10 平均分子量 (Mn) と重量平均分子量 (Mw) との比 (Mw/Mn) 4.0~8.0、及びシス-1, 4結合 を少なくとも80%以上有するポリブタジエンゴムを少 なくとも40質量%以上含有するもの(特許第2644 226号公報)などがあるが、更に高反発性を有するも のが望まれる。

【0005】本発明は、上記事情に鑑みなされたもの で、高反発性を与えるゴム組成物を用いることで、初速 度が大きく、飛距離の増大したゴルフボールを提供する ことを目的とする。

### [0006]

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本 発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結 果、上述したように、高反発性ゴム組成物の開発に際し て、従来は高ムーニー粘度、高平均分子量のものが使用 されていたものであるが、必ずしもムーニー粘度が大き なもの、平均分子量が大きなものが満足な結果を与える とは限らないことを見出し、更に検討を重ねた結果、反 発性は、ゴム、特にポリブタジエンゴムはその溶液粘度 と重量平均分子量との関係に大きく依存し、ポリブタジ 30 エンの25℃における5% (質量%、以下同じ)トルエ ン溶液粘度をη(mPa・s)、重量平均分子量をMw (×10⁴) とした場合、

 $\eta > 5 \times Mw - 150$ 

の関係を満足するポリブタジエンが髙反発性を有し、こ のポリブタジエンを含む基材ゴムを使用したゴム組成物 を用いることにより、初速が高まり、高い飛距離を与え ることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0007】従って、本発明は、シス-1,4結合を9 0%以上含有するポリブタジエンであって、その25℃ 重量平均分子量をMw(×10⁴)としたとき、

 $\eta > 5 \times Mw - 150$ 

の関係を満足するポリブタジエンを10~100%含有 する基材ゴムを主成分とするゴム組成物の加熱成形物を 構成要素とすることを特徴とするゴルフボールを提供す

【0008】以下、本発明につき更に詳しく説明する。 本発明のゴルフボールに用いるゴム組成物は、そのゴム 基材として、シス-1, 4結合を90%以上含有し、か 合物系触媒、ニッケル系触媒又はコバルト系触媒のいず 50 つ25 $\mathbb C$ における5%トルエン溶液の粘度を $\eta$ (m P a

3

・s)、重量平均分子量をMw(×10⁴)としたとき、

η > 5 × M w − 1 5 0 より好ましくは、

 $\eta > 5 \times Mw - 100$ 

の関係を満足するポリブタジエンを使用する。上記範囲 外のポリブタジエンでは反発性に劣る。

【0009】なお、 $\eta$ は100mPa·s以上、特に150mPa·s以上であることが好ましく、更に好ましくは200mPa·s以上である。

【0010】また、ムーニー粘度は30~80の範囲とすることができるが、本発明において、ムーニー粘度は、高くなくても反発性に優れ、従ってムーニー粘度50未満とすることができるが、50以上であってもよい。

【0011】更に、本発明において、上記ポリプタジエンの分子量分布(Mw/Mn, Mn ( $\times 10^4$ ) は数平均分子量)は $2\sim 6$ の範囲とすることができる。この場合、反発性の点からは、Mw/Mnが4以下であることが好ましいが、これに限られるものではない。なお、上 <math>20記ポリプタジエンのMwは $30\sim 80$  ( $\times 10^4$ ) の範囲とすることができる。

【0012】上記ポリブタジエンとしては、市販品を用いることができるが、特に重合触媒としてニッケルや希 土類元素を用いて形成したものが好ましく、中でも希土・ 類元素、特にネオジウム系触媒を用いて形成したものが 好ましい。

【0013】なお、ポリブタジエンは、例えば特開平7-268132号公報に記載されている方法などにより、重合後に末端変性剤を反応させて変性したものを使 30用することができる。

【0014】本発明の基材ゴムにおいて、上記ポリプタジエンは10~100%の割合で使用することができる。この場合、その割合は、ゴム組成物をゴルフボールのどこに使用するかということ等に応じて選定し得るが、上記ポリプタジエンが50%より少なくともその効果を発揮することができる。

【0015】ここで、上記ポリプタジエン以外のゴム成分としては、他のポリプタジエン、例えば上記従来例に記載されているポリプタジエン、その他ゴルフボールに 40 常用されているポリプタジエン、更にポリイソプレン、スチレンプタジエンゴム、天然ゴム等のジエン系ゴムを使用することができる。

【0016】本発明のゴム組成物は、上記基材ゴム以外に、アクリル酸亜鉛、メタクリル酸亜鉛等の不飽和脂肪酸の亜鉛塩、不飽和脂肪酸のマグネシウム塩、その他の金属塩やトリエタノールプロパンメタクリレート等のエステル化合物、メタクリル酸等の不飽和脂肪酸などの架橋剤を上記基材ゴム100部(質量部、以下同じ)に対し好ましくは15~40部の範囲で含有する。

【0017】また、ジクミルパーオキサイド等の有機過酸化物を上記基材ゴム100部に対して好ましくは0.1~3部の範囲で含有する。更に、必要によりペンタクロロチオフェノール亜鉛塩やジフェニルジスルフィド等の有機硫黄化合物などの加硫剤を基材ゴム100部に対して0.01~5部の範囲で配合することができる。

【0018】更に、必要に応じて、2,2-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)等の老化防止剤、比重調整用等として酸化亜鉛、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等の充填剤を配合することができる。この場合、充填剤の配合量は、基材ゴム100部に対し130部以下とすることができるが、好ましくは反発性等の点で50部より少なくすることがよく、より好ましくは45部以下、特に40部以下とすることが好ましい。なお、充填剤を配合する場合の下限配合量は1部以上、特に3部以上が好ましく、20部を超えてもよい。

【0019】上記ゴム組成物は、通常の混練機、例えばバンバリーミキサー、ニーダー、ロール等を用いて混練し、得られたコンパウンドをコンプレッション成形、インジェクション成形等によって所望形状に成形する。この場合、加硫は $13.0\sim180$ で $10\sim60$ 分の条件とすることができる。

【0020】本発明のゴルフボールは、ワンピースソリッドゴルフボール、ツーピースソリッドゴルフボール、スリーピース以上のマルチブルソリッドゴルフボール、糸巻きゴルフボールとして製造し得るが、本発明に係るゴム組成物は、ワンピースゴルフボール、ツーピース、スリーピース以上のマルチブルソリッドゴルフボールの最内層ソリッドコア、最外層カバーやこれらコアとカバーとの間に形成される中間層のゴム材料として使用することができ、また糸巻きゴルフボールのソリッドセンター、糸ゴムや1層又は2層以上のカバーの材料として使用することができる。

【0021】この場合、上記ゴルフボールの構成は通常の構成とすることができ、例えばソリッドコアは1層又は2層以上の構成、カバーは1層又は2層以上の構成にするなど公知の構成を採用し得、ゴルフ規則に従って直径42.67mm以上、重量45.93g以下に形成することができる。

[0022]

【発明の効果】本発明のゴルフボールは、反発性が高く、初速が向上して飛距離が増大したものである。

[0023]

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0024】ポリブタジエン(BR)として表1に示す (a)~(g)のものを用い、以下の実施例、比較例の 50 ゴルフボールを作成した。

)\* \*【表1】

[002	5]	•
î		
(A		ŧ
T <sub>ag</sub>		
4	. •	
à		.1
1 1 A 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1		
4.	· · · .	11
$\gamma_{(i,j)} f_i = f_i = 0$	1 .	<b>*</b>
5 T	$\ell_z$ ,	.'
$h_f$	1.17	-
181	•	
11. 1		

		Mw (×104)	, Mn (×104)	Mw/Mn	n * (mPa-s)	5×Mw -150	シスー1, 4 結合 (%)	ムーニー 粘度*	重合触媒		7 2 - 4 - 5 1 - 5 - 4 - 5 - 7
BR	(a)	53	18.9	2.8	260	115	96	43	Nd	CNB -700 /JSR	1
BR	(ъ)	62	14. 1	4.4	270	160	96	44	Ni.	BR11 /JSR	(4) 1
BR	(c)	73	17.3	4. 2	600	215	96	. 60	N1 .,	BR18 /JSR ')	
BR	(a)	48	16	3. 0	55	ao ′	96	44	NI )!	CARIFLEX -: BR1220 /Shell Chemicals	politica e production de la constante de la co
1	(e)	i .	. <b>24</b>	.7, 151 1 <b>2.4</b>	105	135	98	43	Со	UBEPOL - BR150L () /宇部興産	14 (0) 1 2 2 2 6 2 2
BR	ന	63	15	4.2	150	165	96	44	NI	BROÎ /JSR	in the first of the second of
BŘ	(g)	68 68	5階程	T	160	190	98	40	Со	UBEPOL - BR200 /字部與虚い :	S 196 (1.1.1.1)

\* n:25℃における5%トルエン溶液粘度

[実施例・比較例1] し、大き細葉の上海作曲 BRに対策構製した。サイス (4) キャー ウェンド マ**アクリル酸亜鉛** (4) スーキ母ス 酸化亜鉛 さくうべ つごしご こうこと シクミルパ半オキサイド・・・!

上記成分をニーダーにて混練した後、155℃,25分 にて加圧成形し、直径38.5mmのソリッドコアを作 成した調度は、これにはは、「おおいと」は、これによっている。と

【0027】このソリッドコアに、カバー材として着 色、比重調整されたアイオノマー樹脂(ハイミラン16

> 电对称 化医环状态 化二环二氯环二胺二苯二酚 掛い こうしょうこうりょう 連邦 しゃくだい (強力) ジ (1) "你们们们的自己的原理的国际性。""这个种事情。" 選り (1.00) 部名 (0.87) というこう 2000 (2.28)  $\mathbf{r}_{i} = \mathbf{f}_{i}^{-i \tau_{i}} \mathbf{r}_{i}^{-i \tau_{i}}$ 23 部

※成形によりカバーを被覆し、直径42.7mm。重さ4 5: 2 gのツーピースソリッドゴルフボールを得た。正真 【0028】上記ソリッドコアの硬度及び初速、ソリッ ドゴルフボールの飛距離を測定した結果を表2に示す。 【0029】 さい ける舞踊へ掛か 1277743

05, 三井・デュポンポリケミカル社製)を用いて射出※30 【表2】 つくりる サイター・盛日次屋 モー・ローキー

		Tigata te	1 . No	,80° T	実施	证例					比較例		113
The state of the s		1 to 1	1 6	. 2	3	4	5	6	1	. 2	3	4	5
		BR (a)	100 -	÷ :—;	· - /	40	30	_	_	<u>.</u> ∵∸: (	, <del></del> :;;	-	5
$ \mathcal{W}_{k}(t)  = \frac{1}{\epsilon} \left( -\frac{\epsilon}{2} \right)^{-\frac{1}{2}}$	; .	bR (ь)	ij	100		• -	_	50		_	:	_	
		BR (c)		-	100		_	· —	-	<u>-</u>			-
ing professional definition of the second	BR (部)	BR (d)	- i it	, -,1	-		-	., —	100	_	- :	-	- i
		BR (e)	- ,	1	-	:	-	-,		100		, T.	·-
		BR (f)	-	.`-	<del>- \ \</del>	60	70	501	<u>-</u>	: - 0	100	. 1	95
		BR (g)	_		: <u>: '</u>	L. <u>1</u>	-	_	- '	<u>:</u>	_	100	-
	コア硬	度 (mm)	3. 3	3. 3	3. 4	3. 3	3. 3	3. 3	3. 2	3. 4	3. 3	3. 3	3. 3
• ,	_	速(m/s)	+0.4	+0.2	+0. 25	+0. 25	+0. 2	+0.,15	.0	-0. 1	0	0.,	.0
All the second	ボール	飛距離 (n)	ā. <b>+.4</b>	+2	[ +2.,	+2.5	+1.5	+1.5	; O .;		, O ,	· O	· O
1000年11日本	Frest.	۱, ز	·	10 C	1- JL 2	1111		, 4.		31 - 1		· · .	, es . <sup>17</sup> ,

The Control of the State of the .,;<u>.</u> [ | | | | | | | | | | And the path of the 14 14 15 15 15 16 16  $(1,\dots,r_{n-k}) = (1,+\infty)$ Japan Bertaley the telescope and the drawn of the particles of the contraction o

 $\mathcal{A}^{2} = \{ e_{i}^{2}, e_{i}^{2}, \dots, e_{i}^{n} \}$ State of the state 1 24 4.0 100 . . .

\*コア硬度:980N荷重負荷時のコアのたわみ変形量・ 数値が大きい程柔らかいことを示す

\*コア初速:公認機関USGAと同タイプの初速度計に

て測定

比較例3の値を基準にした時の差で表す

\*ボール飛距離:ロボットマシンにW#1クラブを取り 付け、ヘッドスピード45m/sで打撃した時のキャリ

50 ーを比較例3の値を基準にした時の差で表す

7

[0030]

〔実施例・比較例 I I〕

BR

アクリル酸亜鉛

酸化亜鉛

ジクミルパーオキサイド

上記成分をニーダーにて混練した後、155℃、25分 にて加圧成形し、直径35.2mmのインナーコアを作 成した。

【0031】このインナーコアに、着色、比重調整され 10 て測定 たアイオノマー樹脂(ハイミラン1855, 三井・デュ ポンポリケミカル社製)を用いて射出成形により中間層 を被覆して直径38.6mmのソリッドコアを作成し、 更に着色、比重調整されたアイオノマー樹脂(ハイミラ ン1605, 三井・デュポンポリケミカル社製) を用い て射出成形によりカバーを被覆し、直径42.7mm, 重さ45.2gのスリーピースソリッドゴルフボールを 得た。

【0032】上記ソリッドコアの硬度及び初速、ソリッ ドゴルフボールの飛距離を測定した結果を表3に示す。

[0033]

#### 【表3】

		実施例7	比較例6	
BR	BR (a)	100	_	
(部)	BR (f)	_	100	
コア硬度	(man)	3. 4	3. 4	
コア初速	(m/s)	+0.45	0	
ボール飛	距離 (m)	+4	0	

〔実施例・比較例 І І І ]

BR

メタクリル酸

酸化亜鉛

ジクミルパーオキサイド

上記成分をニーダーにて混練した後、170℃、25分 にて加圧成形し、直径42.7mm, 重さ45.4gの ワンピースソリッドゴルフボールを得た。

【0035】このボールの硬度、初速、飛距離を測定し た結果を表4に示す。

[0036]

【表4】

		実施例 8	比較例?		
BR	BR (a)	100	_		
(部)	BR (f)	_	100		
ボール硬	变 (nan)	2. 8	2. 8		
ボール初	速 (n/s)	+0. 35	0		
ボール飛	距離 (m)	+4	0		

100 部

> 2 3 部

25.2部

1

\*\*コア硬度:980N荷重負荷時のコアのたわみ変形量 数値が大きい程柔らかいことを示す

\*コア初速:公認機関USGAと同タイプの初速度計に

比較例6の値を基準にした時の差で表す

\*ボール飛距離:ロボットマシンにW#1クラブを取り 付け、ヘッドスピード45m/sで打撃した時のキャリ ーを比較例6の値を基準にした時の差で表す

[0034]

\* 30

100 部 22.5部 2 2 部

1

\*ボール硬度:980N荷重負荷時のボールのたわみ変 形量

数値が大きい程柔らかいことを示す

\*ボール初速:公認機関USGAと同タイプの初速度計 40 にて測定

比較例7の値を基準にした時の差で表す

\*ボール飛距離:ロボットマシンにW#1クラブを取り 付け、ヘッドスピード45m/sで打撃した時のキャリ ーを比較例7の値を基準にした時の差で表す

THIS PAGE BLANK (USPTO)

inio page blank (USPTO)

ार १ भन्ना अ

the second se

en de la companya de la co